

⑤ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑥ Offenlegungsschrift
DE 101 32 928 A 1

⑤ Int. CL:
C 08 G 63/80
C 08 G 63/88

⑦ Anmelder:
Bühler AG, Uzwil, CH

⑧ Vertreter:
Frommhold, J., Dr., Pat.-Ass., 38114 Braunschweig

⑦ Erfinder:
Innerebner, Federico, Zürich, CH; Christel, Andreas, Zuzwil, CH; Näf, Christoph, Winterthur, CH; Sturm, Achim Philipp, Niederuzwil, CH; Schweikle, Jürgen, Niederheffenschwil, CH

⑨ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:
DE 199 05 877 A1
HUBER, Thomas, et.al.: Hyperbranched polyesters and poly(ether amide)s - synthesis, modification, melt rheology and application in blends. In: EUROMAT 99, Biannual Meet. Fed. Eur. Mater. Soc. (FEMS) (2000), Meeting Date 1999, Vol.13, S.303-308, zit. als HCAPLUS Abstract, AN 2000:744572;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑩ Modifizierte nachkondensierte Polyester

⑪ Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyester mit einem hyperverzweigten Polymer (HBP) gemischt und aufgeschmolzen wird, die geschmolzene Mischung durch Abkühlen in eine feste Form überführt wird und die Mischung in festen Form einer Festphasen-Nachkondensation unterzogen wird, sowie auf ein Produkt, das durch dieses Verfahren hergestellt wird, wobei die nachkondensierte Mischung in einem weiteren Verfahrensschritt zu dem Produkt verarbeitet wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften gemäß Anspruch 1, auf ein durch das erfundungsgemäße Verfahren hergestelltes Produkt mit verbesserten mechanischen Eigenschaften gemäß Anspruch 18 sowie auf ein für die Herstellung eines dauerhaften hochfiktionsen Polyesters verwendbares Additivpaket gemäß Anspruch 20.

[0002] Es ist bekannt, Polyester zur Verbesserung der rheologischen wie auch mechanischen Eigenschaften zusammen mit reaktiven Additiven zu verarbeiten. Erfolgt diese Verarbeitung in der Schmelze zum Beispiel in einem Extruder, so ist der Polyester gleichzeitig zu der Aufbaureaktion mit dem reaktiven Additiv auch verschiedene Abbaureaktionen unterworfen, die das Erreichen eines hohen Molkulargewichts begrenzen oder ihm sogar entgegenwirken.

[0003] Besonders dann, wenn Additive mit drei oder mehreren funktionellen Gruppen eingesetzt werden, kann ein inhomogenes Gemisch aus stark vernetzten Partikeln oder Gels in einer sonst thermodynamisch Matrix entstehen.

[0004] Dementsprechend müssen kurze Verarbeitungszeiten eingesetzt werden, die es jedoch nicht zulassen, dass sämtliche oder nahezu sämtliche der reaktiven Stellen des reaktiven Additivs mit dem Polyester reagieren.

[0005] Es ist auch bekannt, dass sich durch Nachkondensau in der Postphase eine vollständigere Reaktion erzielen lässt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich durch den Einsatz der üblicherweise kleinen reaktiven Additivmoleküle mit einigen wenigen funktionellen Gruppen nur eine geringe Anzahl von Polyesterketten miteinander verbinden lässt ohne gleichzeitig zu einer Vernetzung und somit Inhomogenität und/oder Versprödung zu führen.

[0006] Auch bei einem Einsatz eines mehrheitlich linearen Makromoleküls mit mehreren funktionellen Gruppen besteht die Gefahr der Vernetzung.

[0007] Beim Einsatz von reaktiven Additiven mit nur zwei funktionellen Gruppen besteht zwar keine Gefahr der Vernetzung, eine Verzweigung zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften kann jedoch nicht erzielt werden.

[0008] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung zu stellen, bei dem eine große Zahl von Polyesterketten zu Makromolekülen mit hohem Verzweigungsgrad und sehr hohem Molkulargewicht verbunden werden, ohne dabei jedoch eine maßgebliche Menge an Vernetzungen zu erzeugen.

[0009] Diese Aufgabe wird durch das Verfahren nach Anspruch 1 gelöst, das durch die folgenden Schritte gekennzeichnet ist:

- Mischen eines Polyesters mit einem hyperverzweigten Polymer (HBP) und Aufschmelzen des Gemisches;
- Überführen der geschmolzenen Mischung durch Abkühlen in eine feste Form;
- Durchführen einer Festephasen-Nachkondensation an der Mischung in fester Form.

[0010] Mittels des erfundungsgemäßen Verfahrens lassen sich gezielt modifizierte Polyeste mit speziellen rheologischen und texturaleigenschaften mechanischen Eigenschaften für spezielle Endprodukte aus diesem Polyestermaterial herstellen, indem in den genannten Schritten die folgenden und ggf. nach weitere Parameter je nach Bedarf eingestellt werden:

- Konzentration des HBPs in dem zu verarbeitenden

Gemisch

- Art des HBPs, insbesondere Art und Zahl der funktionellen Gruppen
- Behandlungsdauer in dem jeweiligen Schritt
- Behandlungstemperatur in dem jeweiligen Schritt
- Intensität der auf das Gemisch einwirkenden Scherung
- etc.

[0011] Dadurch können insbesondere sowohl der Verzweigungsgrad als auch der Vernetzungsgrad der Makromoleküle gezielt beeinflusst werden. So kann z. B. durch mehr Verzweigung der einzelnen separaten Moleküle und gleichzeitig weniger Vernetzung der Moleküle eine hohe Schnellzähigkeit (höhe IV) bei gleichzeitig geringer Sprödigkeit/Bruchfestigkeit der erstarrten Schmelze (Endprodukt) erreicht werden.

[0012] Weitere vorteilhafte Ausführungen des erfundungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen und aus der folgenden Beschreibung wesentlicher Elemente der vorliegenden Erfindung.

PHT

[0013] Ein Polyester, insbesondere ein thermoplastisches Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylennaphtalat oder Polycarbonat, wird verwendet. Sowohl Nominalmaterial als auch rezykliertes Material, insbesondere in Form rezyklierter PETF-Flaschenschnürtel, kann verwendet werden. Das Polyestermaterial kann als Homopolymer oder als Copolymer vorliegen, wobei das Molkulargewicht des Polyesters, gemessen als intrinsische Viskosität IV, zwischen 0,2 und 1,0, typischerweise zwischen 0,6 und 0,85 dl/g liegt. Rezykliertes Material umfasst Material, das als Konsumenten-Rezyklat wie auch industrielles Rezyklat von Produkten wie Flaschen, Folien oder Pässen anfällt und entweder direkt verarbeitet wird oder vorsortiert, gewaschen und zerkleinert wird.

HBP

[0014] Als hyperverzweigten Polymer (Hyper Branched Polymer; HBP) oder auch als hyperverzweigte dendritische Makromoleküle (Hyperbranched Dendritic Macromolecules) werden generell dreidimensionale, stark verzweigte Moleküle mit einer baumähnlichen Verzweigungsstruktur bezeichnet. Dazu gehören die stark symmetrischen Dendrimer, wie auch ähnliche Strukturen mit höherer Asymmetriegrade. Hyperverzweigte dendritische Makromoleküle bestehen aus einem Kern mit einer oder mehreren reaktiven Stellen oder funktionellen Gruppen und einer Anzahl Verzweigungsschichten, die aus einem oder mehreren verzweigten Kettenverlängerern mit wenigstens drei reaktiven Stellen oder funktionellen Gruppen bestehen, sowie optional einer oder mehrerer Abstandshaferschichten und/oder einer Schicht kettenende Moleküle oder funktionelle Gruppen, wobei zumindest eine reaktive Stelle einer funktionellen Gruppe mit einer reaktiven Stelle des Polyesters reagieren und zu einer Verbindung führen kann. Für die Reaktion mit Polyester bevorzugt funktionelle Gruppen sind zum Beispiel Hydroxy-, Epoxy-, Anhydrid- oder Carboxyl-Gruppen. Durch Wiederholung der Verzweigungsschichten kann eine erhöhte Anzahl von funktionellen Gruppen erzielt werden. Eine genaue Beschreibung ist in der WO 97/45474 gegeben, die hiermit in diese Anmeldung eingeschlossen wird.

Additional

[0015] Das HBP kann alleine oder als Bestandteil eines Additivpaketes zugegeben werden. Zur Herstellung der Additivpaketes werden weiter Additive eingesetzt aus der Gruppe der Schlagzähmmodifizatoren, Nukleierungsmittel, Parabolektive und Pigmente, Stabilisatoren, Verträglichkeitsmischern, molkulargewichtshöhender oder elastizitätssteigernder Additive, verstärkenden Fasern oder Füllstoffe. Zusätzlich kann ein Trägermaterial verwendet werden, in das sich alle Additive einarbeiten lassen. Das Additivpaket kann sowohl als homogenes Pulver oder Granulat wie auch als einzelne Additivmischung vorliegen.

Verarbeiten: Mischen

[0016] Das Mischen und Schmelzen des Polyesters mit dem HBP kann in einem Extruder, Kneter oder einer anderen geeigneten Apparatur erfolgen. Als Extruder kommen sowohl Einwellen- und Zweiwellenextruder in Frage, als auch Mehrwellenextruder wie ein Ringextruder oder Plattenextruder. Der Polyester und das HBP können sowohl gleichzeitig wie auch nacheinander in die Mischapparatur eingebracht werden. Dabei kann das HBP als Feststoff dem Polyester in festen wie auch in geschmolzenem Zustand zugeführt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, den Polyester und das HBP in getrennten Maschinen aufzuschmelzen und erst anschließend zu vermischen.

[0017] Das HBP kann während des Aufschmelzens und Mischens mit dem Polyester reagieren. Dabei soll der Prozess so geführt werden, insbesondere durch Kontrolle der Verweilzeit und der Temperatur, dass nicht alte freien reaktiven Endgruppen mit dem Polyester reagieren.

[0018] Zur Verarbeitung des Polyesters ist es sinnvoll, den Polyester und gegebenenfalls auch das HBP von Wasser zu trennen. Dies geschieht nach bekannten Trocknungsverfahren entweder in einem separaten Trockner oder auch in einem Extruder, und zwar solange sich die Materialien noch im festen Zustand befinden oder aber auch durch Entzäpfung der Schmelze.

[0019] Weitere Verarbeitungsschritte können dem Aufschmelzvorgang folgen, wie zum Beispiel eine Schmelzeingassing, Schmelzfiltration, Laminierung und Homogenisierung weiterer Additive oder ein Druckauslauf zur Vorrangabe und Förderung des Materials. Das geschmolzene Material wird durch Abkühlen in Kontakt mit einem geeigneten Kühlmedium, wie zum Beispiel Luft, Wasser oder einer gekühlten Oberfläche, in die Feste Form zurückgeführt. Vorgezogene wird das Material zuvor durch eine formgebende Dilse oder in einer Form gepresst. Ein ähnliches Verfahren ist die Granulation zum Beispiel durch Stranggranulation oder Kogigranulation. Es können aber auch Folien oder andere geformte Stoffe gegebenenfalls nach einer Zerkleinerung eingesetzt werden.

Verarbeiten: Fasphasen-Nachkondensation und Kristallisation

Während des Schrittes der β -Phasen-Nachkondensation reagierten ein Teil oder alle der noch freien reaktiven Endgruppen des HBP mit dem Polyester. Gleichzeitig reagierten die Moleküle des Polyesters miteinander, wobei es führte zu einer Erhöhung des Molekulargewichtes, bei welcher je nach Menge an HBP und Vollständigkeit der Reaktion ein verzweigter oder verzweiter modifizierter Polyester entsteht. In vielen Fällen ist eine Verzersetzung nicht erwünscht (Spieldigkeit), und die FBP-Konzentration und Prozessbedingungen werden so gewählt, dass ein verzweigter modifizierter

Postscript on rights

[0021] Die Fesphasen-Nachkondensation kann sowohl kontinuierlich wie auch als Batch-Prozess unter Vakuum oder in einem Gasstrom, wie zum Beispiel Luft, Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlenstoffdioxid, erfolgen.

13 Wasserdampf oder Kochsalzbad, erfolgen.

[0022] Vor dem Schritt der Festphasen-Nachkondensation muss üblicherweise ein Schritt der Kristallisation erfolgen. Dieser Kristallisationsschritt kann als Bestandteil des Abkühl- oder Granulationsprozesses oder auch innerhalb des

14 Nachkondensationsstrikts erfolgen. Der Kristallisations-
schritt kann aber auch in einem gesonderten Prozessschritt erfolgen. Typischerweise Verwendung finster Rektoren mit
mechanischen Rührern, in denen das Produkt erwärmt wird,
oder Apparate, in denen das Produkt durch einen Gastromi-
15 erhitzt und geweigt wird, wie z. B. in einem Fließbett-, Wir-
belbett- oder Sprudelbettapparat. Die Kristallisation kann in
einem oder mehreren Schritten erfolgen. Der Festphasen-
Nachkondensation kann ein weiterer Schritt zur Abkühlung
oder zur Weiterverarbeitung folgen. Das Abfiltrieren kann als
16 Bestandteil des Nachkondensationsprozesses oder in einem
gesonderten Prozessschritt erfolgen.

Patientansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyester mit einem hyperverzweigten Polymer (HBP) gemischt und aufgeschmolzen wird, die geschmolzene Mischung durch Abkühlen in eine feste Form überführt wird und die Mischung in fester Form einer Festephasen-Nachkondensation unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Polyester ein Polyethylenterephthalat ist.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Polyester ein recycelteres Polyethylenterephthalat ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das HBP sechs oder mehr freie reaktive Gruppen und vorzugsweise zwölf oder mehr freie reaktive Gruppen besitzt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die reaktiven Endgruppen des HBP Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid- oder Epoxy-Gruppen, vorzugsweise Hydroxyl-Gruppen sind.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das HBP in einer Konzentration bezogen auf das Polyesteranteil von 0,005% bis 5%, vorzugsweise zwischen 0,02% und 0,4% vorliegt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Mischen und Aufschmelzen des Polyesters und des HBP in einem oder mehreren Extrudern erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei zumindest einer der verwendeten Extruder ein Zweidrehmomentextruder oder Mehrwellenextruder ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei zumindest in einem der Extruder ein oder mehrere weitere Verfahrensschritte erfolgen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der eine oder die mehreren weiteren Verfahrensschritte mindestens einer der Schritte Vortrocknung, Entgasung, Einbringung weiterer Additive oder Homogenisierung sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei zumindest nach der Extrusion in einem der Extruder ein oder mehrere weitere Verfahrensschritte folgen.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der eine oder

die mehreren weiteren Verfahrensschritte mindestens einer der Schritte Druckaufbau, Schmelzefiltration, Rtgassing oder Homogenisierung sind.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die geschmolzene Mischung granuliert wird. 5

14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die geschmolzene Mischung durch eine Stranggranulatoren granuliert wird.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Festphasen-Nachkondensation bei einer Temperatur zwischen 150°C und 250°C erfolgt.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Festphasen-Nachkondensation kontinuierlich erfolgt.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor der Festphasen-Nachkondensation ein Schritt zur Kristallisation erfolgt.

18. Produkt, das durch dieses Verfahren hergestellt 20 wird, wobei die nachkondensierte Mischung in einem weiteren Verfahrensschritt zu dem Produkt verarbeitet wird.

19. Produkt nach Anspruch 18, wobei es sich bei dem weiteren Verfahrensschritt um ein Spritzgussverfahren, 25 ein Extrusionsblasverfahren, ein Folienextrusionsverfahren, ein Profilextrusionsverfahren, ein Schlämverfahren oder ein Verfahren zur Herstellung von Fasern, Garnen oder Verpackungsbändern handelt.

20. Additivpaket zur Herstellung eines modifizierten 30 Polyesters, bestehend aus einem HBP und einem oder mehreren weiteren Additiven.

21. Additivpaket nach Anspruch 20, wobei die reaktiven Endgruppen des HBP Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid- oder Epoxy-Gruppen, vorzugsweise Hydroxyl- 35 Gruppen sind.